

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 42 34 466 A 1

(51) Int. Cl. 5:

G 01 N 21/64

G 01 N 33/18

G 01 N 21/49

A 61 L 2/18

// B08B 9/20, C09K

11/06, C09B 11/08,

D06L 3/12, A01N

33/12, 47/44

(21) Aktenzeichen: P 42 34 466.2

(22) Anmeldetag: 13. 10. 92

(43) Offenlegungstag: 14. 4. 94

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(74) Vertreter:

Meinke, J., Dipl.-Ing.; Dabringhaus, W., Dipl.-Ing.;
Meinke, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 44137 Dortmund

(72) Erfinder:

Müller-Kirschbaum, Thomas, Dipl.-Phys. Dr., 5650
Solingen, DE; Laufenberg, Alfred, Dipl.-Chem. Dr.,
Leobendorf, AT; Vienenkötter, Thomas, Dipl.-Ing.,
4300 Essen, DE; Varpins, Mike, 4060 Viersen, DE;
Werner-Busse, Alfred, Dipl.-Chem. Dr., 4000
Düsseldorf, DE; Siepmann, Friedhelm, Dipl.-Ing.,
4300 Essen, DE

(54) Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in
Wirkstofflösungen

(57) Mit einem Verfahren zum Bestimmen der Konzentration
eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in wäßrigen
oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen, die insbesondere zur
Reinigung oder Desinfektion von Behältern, wie Flaschen,
Kegs, Kästen und Tanks und/oder Rohrleitungen in der
lebensmittelverarbeitenden Industrie sowie zur industriellen
Reinigung in Durchlaufwaschanlagen eingesetzt werden,
wobei die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung über
eine Bestimmung ihres Tracer-Gehaltes gemessen wird, soll
eine Lösung geschaffen werden, mit der eine Bestimmung
der Wirkstoffkonzentration und ggf. eine Nachdosierung
zuverlässig, genau, schnell, wenig störanfällig und kontinuierlich
möglich ist.

Dies wird dadurch erreicht, daß als Tracer ein Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt wird und die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung lichtoptisch gemessen und entsprechend aus den erhaltenen Meßwerten die Konzentration des Wirkstoffes bestimmt wird.

4

DE 42 34 466 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 015/389

13/44

DE 42 34 466 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in wäßrigen oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen, die insbesondere zur Reinigung oder Desinfektion von Behältern, wie Flaschen, Kegs, Kästen und Tanks und/oder Rohrleitungen in der lebensmittelverarbeitenden Industrie sowie zur industriellen Reinigung in Durchlaufwaschanlagen eingesetzt werden, wobei die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung über eine Bestimmung ihres Tracer-Gehaltes gemessen wird.

Derartige Verfahren werden bevorzugt in kontinuierlichen Reinigungsanlagen eingesetzt, bei denen die zu reinigenden Gegenstände Reinigungslösungen oder Desinfektionslösungen durchlaufen, z. B. in Flaschenreinigungsmaschinen, Behälterwaschmaschinen, Reinigungsanlagen zur Reinigung geschlossener Systeme, wie Rohrleitungen und Tanks (CIP-Systeme), sowie Reinigungsanlagen für metallische Teile und Textilien.

Bei der Verwendung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln in der gewerblichen Wirtschaft ist es aus ökologischen und ökonomischen Gründen zwar erwünscht, Überdosierungen zu vermeiden, eine Unterdosierung führt aber zu einem ungenügenden Reinigungsresultat. Eine Lösung dieses Problems wird zusätzlich erschwert, wenn die zu reinigenden Gegenstände kontinuierlich Reinigungs- und/oder Desinfektionsbäder durchlaufen, wie dies häufig bei der gewerblichen Reinigung, z. B. bei der Flaschen-, Fässer-, Keg- und Behälterreinigung und der gewerblichen Reinigung von Metallteilen oder Textilien der Fall ist. Mit den gereinigten oder desinfizierten Gegenständen wird nämlich Reinigungs- oder Desinfektionsmittel aus dem Bad ausgeschleppt, so daß eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Auffüllung des Reinigungs- oder Desinfektionsbades mit Frischwasser vorgenommen wird. Die sich allmählich verringende Konzentration an Reinigungs- oder Desinfektionsmittel wird gemessen und bei Bedarf nachdosiert.

Bei Reinigungssystemen für geschlossene Anlagen (CIP-Systeme), bei denen die Reinigungs- und Desinfektionslösung mehrfach verwendet wird, treten z. B. durch Mischphasen bei der Vor- und Nachspülung ebenfalls Verdünnungseffekte auf. Zusätzlich muß bei der Stapelung gebrauchter Reinigungslösungen, die üblicherweise mit Frischwasser aus den Rohrleitungen geschoben werden, gesteuert werden, bis zu welchem Zeitpunkt oder ob die rückkehrende Lösung in den Stapelbehälter geführt wird, und ab wann die Konzentration an Reinigungs- oder Desinfektionsmittel im Nachspülwasser das Auffangen nicht mehr lohnt und vor allem, ab welcher Nachspüldauer die Anlage erneut mit Lebensmitteln befüllt werden kann, ohne daß eine Kontamination mit Reinigungs- oder Desinfektionschemikalien befürchtet werden muß. Dieses Verfahren bei der CIP-Reinigung wird als "Phasentrennung" bezeichnet.

Bei diesen Betriebsweisen kommt der präzisen Messung der Reinigungs- und Desinfektionsmittelkonzentration in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung oder in dem Nachspülwasser somit eine überragende Bedeutung zu. Bei der Reinigung sind die Wirkstoffkonzentrationen aus den genannten Gründen in engen Grenzen zu halten. Zum Beispiel führen bei der Reinigung wiederbefüllbarer PET-Flaschen (PET = Polyethylenterephthalat) zu hohe Konzentrationen zur Spannungsrißkorrosion, bei zu niedrigen Konzentrationen werden die Flaschen ebenfalls angegriffen und das Re-

nigungsergebnis ist ungenügend. Im CIP-Prozeß ist der letzte Vorgang häufig ein Desinfektionsschritt. Besonders die Kontamination von Lebensmitteln mit den häufig toxischen Desinfektionsmitteln ist zu vermeiden und der Nachspülprozeß daher besonders sorgfältig zu überwachen.

Die bisher bekannten Verfahren zur Konzentrationsbestimmung weisen Nachteile auf. Als Online-Meßmethode wird die Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Damit Leitwertschwankungen im Leitungswasser nicht zu Meßfehlern führen, setzt die sichere Durchführung dieser Methode jedoch einen relativ hohen Leitwert der Wirkstofflösung von üblicherweise mindestens 3 bis 4 mS voraus, der lediglich von stark alkalischen, stark sauren oder hohen Konzentration an sonstigen Elektrolyten enthaltenden Lösungen erreicht wird. Das Fehlen geeigneter Online-Meßmethoden für weitgehend neutrale bzw. salzarme Wirkstofflösungen, wie z. B. Desinfektionsmitteln auf Basis quaternärer Ammoniumverbindungen oder Biguaniden, erschwert deren Einsatz für die CIP-Reinigung in der Lebensmittelindustrie erheblich. Wird in Flaschenreinigungsmaschinen die Leitfähigkeit als Maß für die Wirkstoffkonzentration herangezogen, so täuschen die erhaltenen Werte eine zu hohe Wirkstoffkonzentration vor, da durch den Eintrag von Kohlendioxid und durch z. B. aus der Auflösung von Aluminiumfolie erhaltene Salze die Leitfähigkeit der Lauge allmählich ansteigt.

Eine andere, praxisübliche Art der Dosierung von Wirkstoffkonzentraten ist die Dosierung proportional zum Flaschendurchsatz. Dieser Methode liegt die Überlegung zugrunde, daß jede Flasche mit der Flaschenzelle eine konstante Menge an Reinigungslauge aus dem Bad ausschleppt. Je nach Versteinung der Flaschenzellen, Schaumverhalten der Lösung und Lenkung der Flüssigkeitsströme zwischen den verschiedenen Bädern industrieller Flaschenreinigungsmaschinen ändert sich diese Menge jedoch. Aus der betrieblichen Praxis ist bekannt, daß bei Dosierung nach den genannten Methoden die tatsächliche Reinigungskonzentration im Laufe weniger Tage von der Sollkonzentration um 50% oder mehr abweichen kann. Liegen technische Defekte der Dosiereinrichtung vor, können diese erst nach der in Intervallen von 1 bis 5 Tage durchgeföhrten, aufwendigen manuellen Konzentrationsbestimmung erkannt und behoben werden. In diesen Fällen treten in der betrieblichen Praxis Konzentrationschwankungen um einen Faktor von etwa bis zu 40 auf.

Genauer als die Leitfähigkeitsmessung arbeiten andere Bestimmungsmethoden, mit denen der Gehalt an Wirkstoff auf chemisch-analytischem Weg bestimmt wird. Diese Verfahren sind jedoch zeitintensiv, nur manuell durchführbar und können die Konzentration nicht kontinuierlich erfassen. So kann bei Jod/Jodid als Tracer enthaltenden Wirkstoffen deren Konzentration in der Wirkstofflösung durch eine Bestimmung des in der Lösung vorhandenen Jods vorgenommen werden. Dabei wird mittels Aktivkohlefiltration das Netzmittel aus einer Probe der Wirkstofflösung entfernt. Die in der Lösung vorhandenen Jodionen werden oxidiert, vorhandenes Eiweiß wird durch Zugabe von Kupfersulfat gebunden. Nach einer Extraktion des Jods in Chloroform oder Methylenechlorid wird der Jodgehalt photometrisch bestimmt. Über eine Eichkurve kann daraus die Wirkstoffkonzentration ermittelt werden. Neben den genannten Nachteilen ist diese Methode sehr zeitintensiv und mit einer hohen Störanfälligkeit behaftet. Nachteilig ist ferner der notwendige Einsatz von chlorhaltigen Lösungs-

mitteln.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Lösung zu schaffen, mit der eine Bestimmung der Wirkstoffkonzentration und ggf. eine Nachdosierung zuverlässig, genau, schnell, wenig störanfällig und kontinuierlich möglich ist.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren der ein- gangs bezeichneten Art erfundungsgemäß dadurch ge- löst, daß als Tracer ein Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt wird und die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung lichtoptisch gemessen und entsprechend aus den erhaltenen Meßwerten die Konzentration des Wirkstoffes bestimmt wird.

Mit dieser Verfahrensführung ist es überraschend möglich, eine zuverlässige, genaue und schnelle kontinuierliche Bestimmung der Wirkstoffkonzentrationen vorzunehmen. Darüber hinaus hat die Verwendung eines Fluoreszenz-Tracers zudem gegenüber anderen Tracer-Substanzen, wie z. B. Kaliumjodid, den großen Vorteil, aufgrund einer größeren chemischen Ähnlichkeit, z. B. im Hinblick auf die Molekülgröße, ein den reinigungs- und desinfektionsaktiven Verbindungen (oberflächen-aktiven Substanzen) bzw. den Entschäumern ähnliches Verhalten bezüglich Verteilung, Diffusion, Absorp- tion und damit Ausschleppung zu besitzen. Durch die Verwendung eines Fluoreszenzfarbstoffes kann die Konzentration über eine Optik fluoreszenzspektrometrisch ermittelt werden, wobei die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes direkt mit der Konzentration der Wirkstoffe korreliert und somit eine Dosierungssteuerung zur Vermeidung von Über- und Unterdosierungen möglich ist.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration mit Hilfe einer Inline-Fluoreszenz-Sensorik gemessen wird und daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung zwischen 0,01 und 10.000 ppm, insbesondere zwischen 0,1 und 2.500 ppm, liegt.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Erfin- dung ist vorgesehen, daß mit der Messung der Fluoreszenzfarbstoffkonzentration gleichzeitig die Trübung der Lösung ermittelt wird, was unmittelbar möglich ist.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Fluoreszenzmessung mit Hilfe einer Faseroptik unmittelbar in der zu vermessenden Lösung oder mit Hilfe eines im Seitenstrom kontinuierlich entnommenen Teils der Lösung erfolgt.

Bei Einsatz einer Faseroptik zur Fluoreszenz- und Trübungsmessung ist bevorzugt vorgesehen, daß das eingestrahlte Licht nur die Wellenlänge des Anregungs- spektrums enthält, das in der Lösung rückgestreut und durch mindestens zwei Filter in den Anteil des rückge- streuten Lichts mit der Anregungswellenlänge und den Anteil des Lichts mit der Emmissionswellenlänge aufgeteilt wird, wobei zur Messung der Trübung der Anteil des rückgestreuten Lichts der Anregungswellenlänge und zur Messung der Wirkstoffkonzentration der Anteil des rückgestreuten Lichts der Emmissionswellenlänge eingesetzt wird.

Wenn die Fluoreszenzmessung im Seitenstrom er- folgt, ist bevorzugt vorgesehen, daß das eingestrahlte Licht am langwelligen Ende des Spektrums maximal die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzfarbstoffes ent- hält, daß aus dem im rechten Winkel aus der Lösung abgestrahlten Licht nur der Wellenlängenbereich her- angezogen wird, bei dem die Emmissionswellenlänge das Minimum darstellt oder nur die Emmissionswellen- länge selbst enthält, und daß vom Durchlicht ohne oder

nach Filterung zum Ausschluß der Wellenlänge oberhalb der Anregungswellenlänge mit Hilfe von Intensi- tätsmessungen die Trübung der Lösung bestimmt wird.

Grundsätzlich kommen als Fluoreszenztracer insbe- sondere Substanzen mit Anregungswellenlänge und Emmissionswellenlänge im ultravioletten und sichtba- ren Wellenlängenbereich in Frage. Hier haben sich Salicylsäure oder ihre Salze, insbesondere Natriumsalicylat, Alkylbenzolsulfonate, z. B. Isopropylbenzolsulfonat, optische Aufheller aus dem Bereich der Waschmittelher- stellung, Fluorescein oder Natrium-3-Oxypyrentrisulf- onsäure als vorteilhaft erwiesen.

Es ist vorteilhaft vorgesehen, daß die Konzentration des Wirkstoffes aus der gemessenen Intensität mittels einer Kalibrierkurve bestimmt wird, die durch gemesse- ne Intensitäten mindestens zweier unterschiedlicher Konzentrationen des Wirkstoffes in der zu überwachen- den Lösung festgelegt worden ist.

Ganz besonders vorteilhaft ist vorgesehen, daß der den Fluoreszenzfarbstoff enthaltende Wirkstoff in wäß- rige oder nichtwässrige Wirkstofflösung dosiert oder nachdosiert wird, wobei die Dosierung oder Nachdosie- rung von einer Regeleinrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Ist-Konzentration mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht.

In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung ist vorgese- hen, daß man Vor- und Nachspülwasser in Reinigungs- systemen für geschlossene Anlagen (CIP-System) von den wässrigen oder nichtwässrigen Wirkstofflösungen trennt, in dem die Phasentrennung von einer Einrich- tung gesteuert wird, die die ermittelte Konzentration des Wirkstoffes mit einer vorgegebenen Soll-Konzen- tration vergleicht und entsprechend dem Vergleichser- gebnis Regeleinrichtungen, beispielsweise Ventile, zur Phasentrennung ansteuert.

Das Verfahren läßt sich vorteilhaft zur Messung der Wirkstoffkonzentration in den Laugenbädern und Was- serzonen industrieller Flaschenreinigungsmaschinen, zur Messung der Wirkstoffkonzentration von Reini- gungs- oder Desinfektionsmittellösungen für geschlos- sene Anlagen (CIP-Systeme) in der Lebensmittelindu- strie oder auch zur Messung der Wirkstoffkonzentrationen in industriellen Durchlaufwaschanlagen, insbeson- dere für die Reinigung von Blechen oder Textilien, ein- setzen, wobei die zu reinigenden, durchlaufenden Ge- genstände einen Teil der Wirkstofflösung aus den Wirk- stoffbädern ausschleppen.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung und zweier Ausführungsbeispiele beispielsweise näher erläutert. Die Zeichnung zeigt in

Fig. 1 in einer Prinzipskizze eine Vorrichtung zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 eine andere Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und in den,

Fig. 3 bis 5 unterschiedliche Darstellungen von Meß- ergebnissen.

Beispiel 1:

Im Falle einer direkten, faseroptischen Bestimmung, die in Fig. 1 dargestellt ist, wird über ein Lichtleiterfa- serbündel 3 Licht in eine Lösung eingestrahlt, dessen Wellenlängenspektrum nur den schmalen Ausschnitt der Anregungswellenlänge des Farbstoffes enthält. Dies wird dadurch erreicht, daß das Licht einer Lichtquelle 1, das die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzfarbstof- fes enthält, zu einem Filter 2 gelangt, der nur die Anre- gungswellenlänge durchläßt (Bandpaß).

Das Licht wird daraufhin über die Faseroptik 3 zu einem Meßkopf 4 geleitet. Mit einem zweiten Faserbündel wird zurückgestreutes Licht über ein schnell rotierendes Filterrad 5 auf ein lichtempfindliches elektronisches Bauteil 6, z. B. eine Photodiode, geführt. Das Filterrad enthält zum einen einen Filter, der in seiner Wellenlänge der Anregungswellenlänge des Farbstoffs entspricht, zum anderen einen Filter, der in seiner Wellenlänge in einem spektralen Bereich der Emmissionswellenlänge liegt. Dabei sind die Auswahl der Filter und des Farbstoffes so zu treffen, daß die Wellenlängenbereiche der Filter nicht überlappen und Absorptions- und Emmissionswellenlänge des Farbstoffes genügend weit auseinanderliegen.

Die vom lichtempfindlichen Sensor empfangene Intensität aus dem Wellenlängenbereich des Absorptionspektrums entspricht dem zurückgestreuten Lichtanteil in der Lösung und ist ein Maß für die Trübung und somit Verschmutzung der Reinigungs- oder Desinfektionslösung. Die Intensität im Bereich der Emmissionswellenlänge dagegen ist ein direktes Maß für die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung und korreliert mit dem zu verfolgenden Wirkstoffgehalt. Die Anordnung mit einer Lichtleiteroptik hat außer den genannten grundsätzlichen Vorteilen der Verwendung eines Fluoreszenz-Markierers den zusätzlichen Vorteil, daß der Meßkopf 4 an einer beliebigen Stelle innerhalb geschlossener Rohrleitungssysteme direkt im Rohr innerhalb der Flüssigkeitsströmung eingesetzt werden kann.

Beispiel 2:

Soll die Probe im Seitenstrom entnommen werden, was ebenfalls an jeder Stelle des gesamten Rohrleitungs- und Behältersystems möglich ist, so kann der in Fig. 2 beispielhaft wiedergegebene Aufbau verwendet werden, der in einem Gehäuse 14 montiert ist. Die Reinigungs- oder Desinfektionslösung strömt durch eine Durchflußküvette 10 von unten ein und strömt am Küvettenkopf aus, so daß eingeschleppte Luft- und Schaumblasen in jedem Fall ohne Schwierigkeiten aus dem Küvetteninneren mit dem der Erdanziehung entgegengerichteten Flüssigkeitsstrom ausgetragen werden.

Eine Lichtquelle 1a, die ein die Anregungswellenlänge enthaltendes Spektrum mit genügender Intensität aussendet, befindet sich in einem lichtdichten Gehäuse 2a, das eine Durchführung für einen elektrischen Anschluß 3a und einen Lichtauslaß 4a, der durch eine geeignete Linse dargestellt sein kann, enthält. Der sich ausbreitende Lichtkegel bzw. das durch die Linse parallelisierte Lichtbündel tritt durch einen optischen Filter 5a hindurch, der entweder nur den Wellenlängenbereich der Anregung (Bandpaß) oder nur einen Wellenlängenbereich durchläßt, der die Anregungswellenlänge als maximale Wellenlänge enthält (Kurzpaß).

Aus dem gefilterten Lichtstrahl wird durch eine optionale Blende 6a ein paralleles Lichtbündel, das in seiner Breite schmäler ist als die Küvette. In der Küvette wird Licht der Anregungswellenlänge teilweise vom in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung vorhandenen Fluoreszenzfarbstoff absorbiert. Dafür wird von den Farbstoffmolekülen entsprechend Licht der Emmissionswellenlänge in alle Richtungen ausgestrahlt. Durch in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung vorhandene Trübstoffe wird zudem Licht abgelenkt und gestreut.

Durch eine orthogonal zur Einstrahlrichtung angebrachte Blende 7 gelangt Fluoreszenzlicht auf einen Fil-

ter 8. Dieser Filter läßt nur Licht der Emmissionswellenlänge (Bandpaß) oder einen Wellenlängenbereich durch, bei dem die Absorptionswellenlänge die Untergrenze darstellt (Langpaß). Damit ist sichergestellt, daß nur 5 Fluoreszenzlicht von der hinter dem Filter 8 befindlichen lichtempfindlichen Detektoreinrichtung 9 erfaßt wird. In Einstrahlungsrichtung aus der Küvette 10 austretendes Licht trifft durch eine Blende 11 auf einen Filter 12. Dieser Filter ist optional und kann mit dem 10 Vorteil der höheren Lichtintensität wegfallen. Wird ein Filter eingebaut, so kann ein Filter gewählt werden, der das Anregungsspektrum durchläßt (Bandpaß) oder bei dem die Anregungswellenlänge der Obergrenze des Durchlaßbereiches entspricht (Kurzpaß). In Geradeausrichtung fällt auf die lichtempfindliche Meßeinrichtung 13 Licht, das durch die Küvette hindurchgetreten ist. Seine Intensität wird durch die Trübung der Reinigungs- und Desinfektionslösung bestimmt.

Im Beispiel wird der Farbstoff Pyranin verwendet. 15 Die Anregungswellenlänge liegt im pH-Bereich oberhalb pH 7 bei 450 nm, die Emmissionswellenlänge bei 520 nm. Der Filter 5a ist ein Kurzpaß mit einer Grenzwellenlänge von 450 nm, der Filter 8 ein Langpaß mit einer Grenzwellenlänge von 500 nm oder ein Bandpaßfilter mit 520 nm und einer angegebenen Spektralbreite von +/- 10 nm, der Filter 12 und die Linse 4a entfallen. 20 Die Lichtquelle 1a ist eine Halogengleichstromlampe, die lichtempfindlichen Detektoren 9,13 sind zwei bauähnliche Photodioden, die im Spektralbereich von 250 bis 300 nm auf Lichteinfall mit einem proportionalen Spannungssignal reagieren.

Die Konzentration des Farbstoffes kann kleiner sein als 10.000 ppm (= 10 g/l), wobei im Beispiel mit Konzentrationen zwischen 0 und 6 ppm gearbeitet wird.

35 Die Lichtintensität zeigt sich in der Diodenspannung. Testmessungen beziehen sich auf ein typisches Reinigungsbad und reines Wasser als Lösungsmittel und ein Reinigungsbad, bei dem eine schrittweise Verdünnung der Farbstofflösung durch Zugabe von reinem Wasser erfolgte, um auch die Trübung zu verändern.

40 Die Fig. 3 und 4 zeigen das senkrecht zur Einstrahlrichtung mit der Diode 9 erhaltende Meßsignal in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration. Die Intensitäten sind bei Verwendung eines Bandpaßfilters (Fig. 3) erwartungsgemäß kleiner — etwa zehnmal — als bei Verwendung eines Langpaßfilters (Fig. 4). In jedem Fall zeigt sich, daß die unterschiedliche Trübung zwischen der rein wäßrigen Lösung, dem stark getrübten Reinigungsbad und dem in seiner Trübung varierten Gemisch zwischen Reinigungsbad und zur Verdünnung hinzugegebenen Wasser keinen Einfluß auf das Fluoreszenz-Signal hat.

45 Fig. 5 zeigt deutlich den Trübungseinfluß auf das Durchlicht, das mit der Diode 13 vermessen wird. Mit steigendem Tracer-Anteil sinkt die Intensität in Geradeausrichtung auch bei konstanter Trübung linear, weil ein wachsender Anteil der eingestrahlten Primärintensität in seitliche Richtungen emittiert wird. Es kann jedoch bei Kenntnis der Fluoreszenzintensität mit Hilfe der Diode 9 auf die Trübung der Reingangs- oder Desinfektionslösung ohne Fluoreszenzfarbstoffanteil (angegeben in Diodenspannung des Durchlichtsignals) auf einfache Weise umgerechnet werden, wie die überraschend empirisch gefundene Nährungsformel ergibt:

$$50 TR_{0,L} = TR_{0,W} \cdot TR_{CF,I} / (TR_{0,W} - A \cdot CF), \text{ wobei} \\ TR_{0,L} : \text{Trübung in der Lösung ohne Fluoreszenzfarbstoff (in V)}, \\ TR_{0,W} : \text{Trübung in reinem Wasser ohne Fluoreszenz}$$

farbstoff (in V),

TRCF_L : Trübung in der Lösung mit der Konzentration CF (in ppm) des Fluoreszenzfarbstoffes (in V),

A := 2,8 (Empirischer Faktor für die beschriebene Anordnung),

CF : Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes (in ppm).

Natürlich ist die Erfindung nicht auf die dargestellten Ausführungsbeispiele beschränkt. Weitere vorrichtungsmäßige Ausgestaltungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind möglich, ohne den Grundgedanken zu verlassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in wäßrigen oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen, die insbesondere zur Reinigung oder Desinfektion von Behältern, wie Flaschen, Kegs, Kästen und Tanks und/oder Rohrleitungen in der lebensmittelverarbeitenden Industrie sowie zur industriellen Reinigung in Durchlaufwaschanlagen eingesetzt werden, wobei die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung über eine Bestimmung ihres Tracer-Gehaltes gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Tracer ein Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt wird und die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung lichtoptisch gemessen und entsprechend aus den erhaltenen Meßwerten die Konzentration des Wirkstoffes bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration mit Hilfe einer Inline-Fluoreszenz-Sensorik gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung zwischen 0,01 und 10.000 ppm, insbesondere zwischen 0,1 und 2.500 ppm, liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Messung daß Fluoreszenzfarbstoffkonzentration gleichzeitig die Trübung der Lösung ermittelt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluoreszenzmessung mit Hilfe einer Faseroptik unmittelbar in der zu vermessenden Lösung oder mit Hilfe eines im Seitenstrom kontinuierlich entnommenen Teils der Lösung erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das eingestrahlte Licht nur die Wellenlänge des Anregungsspektrums enthält, das in der Lösung rückgestreut und durch mindestens zwei Filter in den Anteil des rückgestreuten Lichts mit der Anregungswellenlänge und den Anteil des Lichts mit der Emmissionswellenlänge aufgeteilt wird, wobei zur Messung der Trübung der Anteil des rückgestreuten Lichts der Anregungswellenlänge und zur Messung der Wirkstoffkonzentration der Anteil des rückgestreuten Lichts der Emmissionswellenlänge eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das eingestrahlte Licht am langwelligen Ende des Spektrums maximal die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzfarbstoffes enthält, daß aus dem im rechten Winkel aus der Lösung abgestrahlten Licht

nur der Wellenlängenbereich herangezogen wird, bei dem die Emmissionswellenlänge das Minimum darstellt oder nur die Emmissionswellenlänge selbst enthält, und daß vom Durchlicht ohne oder nach Filterung zum Ausschluß der Wellenlänge oberhalb der Anregungswellenlänge mit Hilfe von Intensitätsmessungen die Trübung der Lösung bestimmt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluoreszenzfarbstoffe Salicylsäure oder ihre Salze, insbesondere Natriumsalicylat, Alkylbenzolsulfonate, z. B. Isopropylbenzolsulfonat, optische Aufheller aus dem Bereich der Waschmittelherstellung, Fluorescein oder Natrium-3-Oxydpyrentrisulfonsäure eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Wirkstoffes aus der gemessenen Intensität mittels einer Kalibrierkurve bestimmt wird, die durch gemessene Intensitäten mindestens zweier unterschiedlicher Konzentrationen des Wirkstoffes in der zu überwachenden Lösung festgelegt worden ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß der den Fluoreszenzfarbstoff enthaltende Wirkstoff in wäßrige oder nichtwäßrige Wirkstofflösungen dosiert oder nachdosiert wird, wobei die Dosierung oder Nachdosierung von einer Regeleinrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Ist-Konzentration mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht.

11. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man Vor- und Nachspülwasser in Reinigungssystemen für geschlossene Anlagen (CIP-System) von den wäßrigen oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen trennt, in dem die Phasentrennung von einer Einrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Konzentration des Wirkstoffes mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht und entsprechend dem Vergleichsergebnis Regeleinrichtungen, beispielsweise Ventile, zur Phasentrennung ansteuert.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Messung der Wirkstoffkonzentration in Laugenbädern und Wasserzonen industrieller Flaschenreinigungsmaschinen eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Messung der Wirkstoffkonzentration von Reinigungs- oder Desinfektionsmittellösungen für geschlossene Anlagen (CIP-Systeme) in der Lebensmittelindustrie eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Messung der Wirkstoffkonzentrationen in industriellen Durchlaufwaschanlagen, insbesondere für die Reinigung von Blechen oder Textilien, eingesetzt wird, wobei die zu reinigenden, durchlaufenden Gegenstände einen Teil der Wirkstofflösung aus den Wirkstoffbädern ausschleppen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

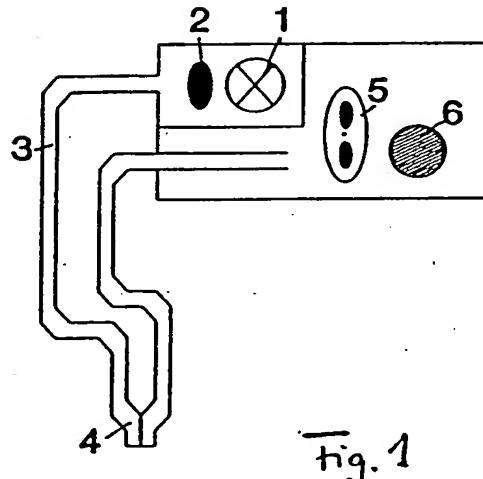


Fig. 1

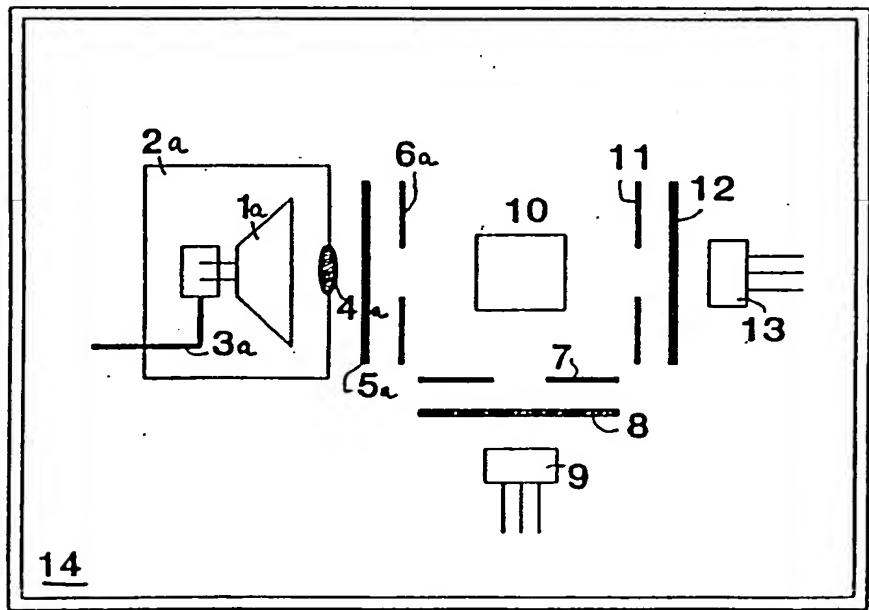
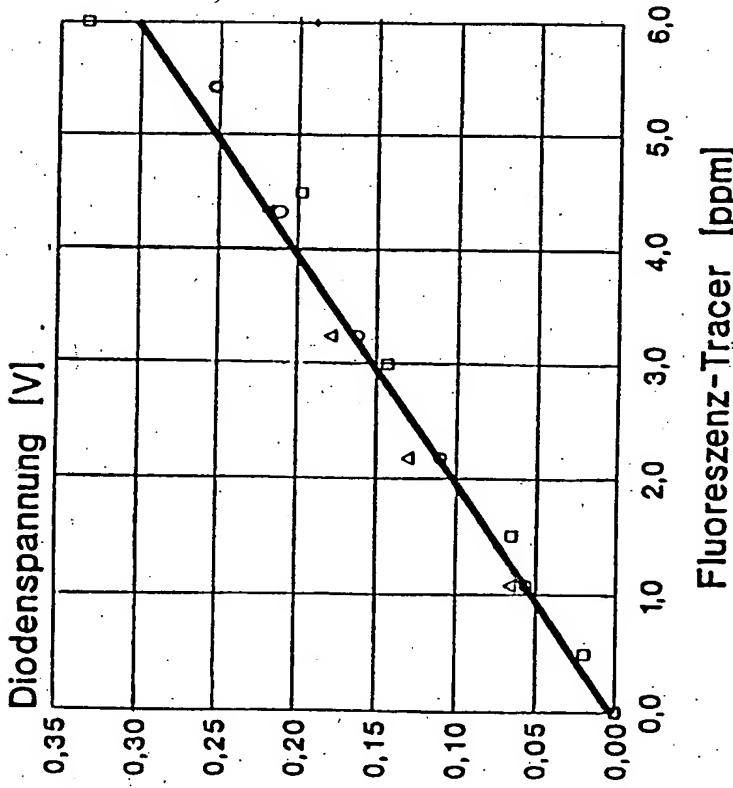


Fig. 2

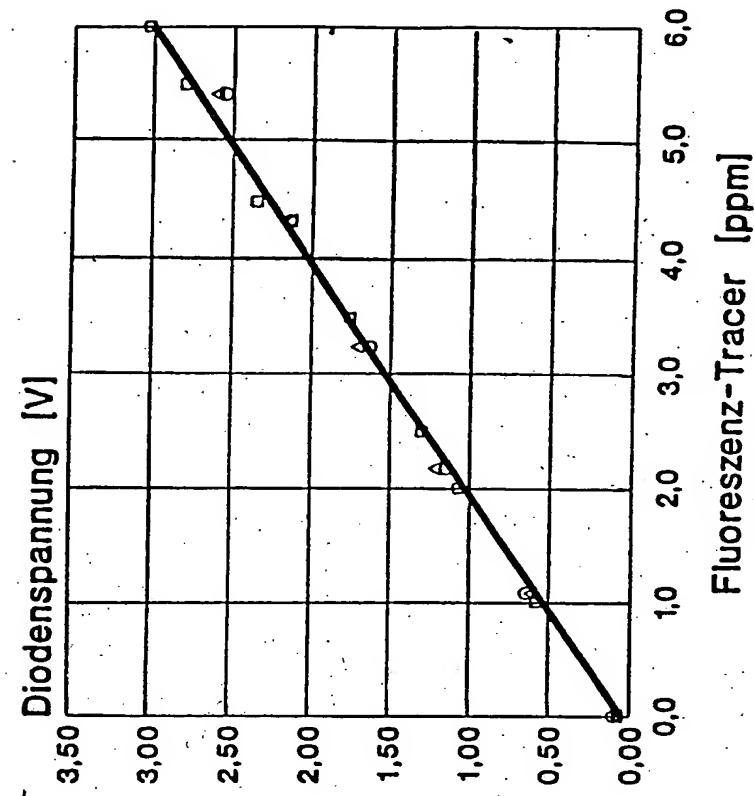
Inline-Fluoreszenz-Sensorik
Orthogonaler Fluoreszenzanteil
 Bandpaßfilter: 520 nm



Meßlösungen:		
○	Reinigungsbad	△ Wasser/Reinigungsbad
□	Wasser	

Fig. 3

Inline-Fluoreszenz-Sensorik
Orthogonaler Fluoreszenzanteil
 Langpaßfilter: 500 nm



Meßlösungen:		
○	Reinigungsbad	△ Wasser/Reinigungsbad
□	Wasser	

Fig. 4

Inline-Fluoreszenz-Sensorik
Durchlichtanteil
ohne Filter

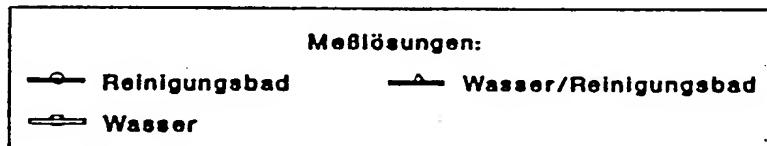
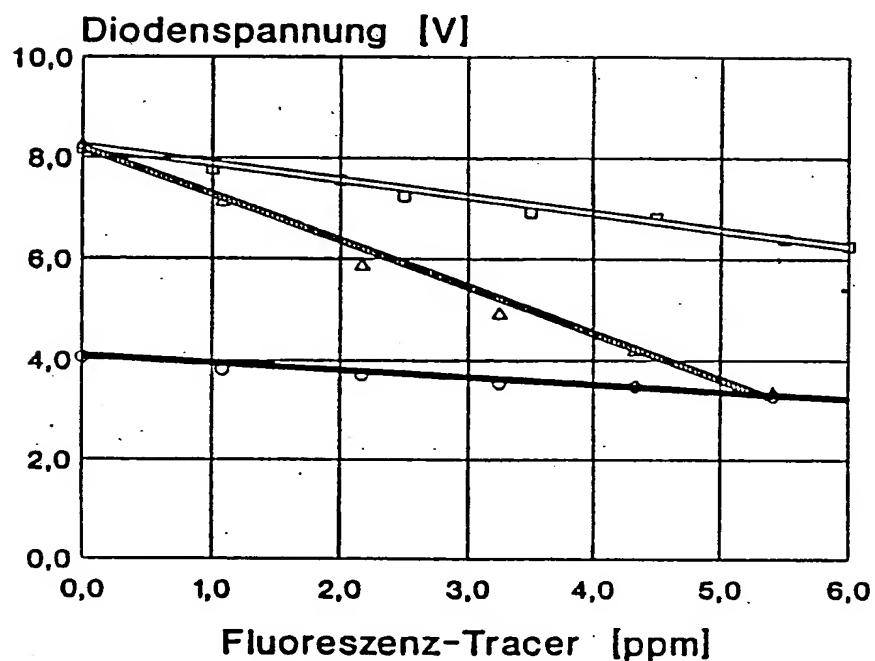


Fig. 5